

Title	硫酸マンガン電解用鉛陽極に就て
Author(s)	西原, 清廉
Citation	化学研究所講演集 (1947), 16: 10-15
Issue Date	1947-12-30
URL	http://hdl.handle.net/2433/73841
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

(5) グリセリン	5.5	0.1	15~40	2.5
(6) ヒドロベンゾイン	20	0.2	15~30	0.5
(7) 石 炭 酸	1.5	0.1	20~25	1.5
(8) メタクレゾール	1.5	0.1	20~40	1.5

第2表

生 成 物	融點(沸點) °C (°C/mmHg)	屈折率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	收 量 %
(1) 第三ブチルアセタート	(94-97/760)	1.385	0.8635	71
(2) 第三アミルアセタート	(121-122/760)	1.397	0.8839	50
(3) アセトンピナコールジアセタート	66	—	—	65
(4) アセトフェノンピナコールジアセタート				
α -異 性 體	147-148	—	—	67
β -異 性 體	215-216	—	—	75
(5) トリアセチン	(134-135/10)	1.162	1.4288	58
(6) ヒドロベンゾインジアセタート	134-134.5	—	—	57
(7) フェニルアセタート	(81.5-82/12)	1.503	1.0809	80
(8) メタクレジルアセタート	(97-98/11)	1.499	1.0493	78

硫酸マンガンを電解用鉛陽極に就て

西 原 清 廉

緒 言

硫酸マンガンを鉛陽極を用ひて電解すれば陽極附近に二酸化マンガンの沈澱を生ずる。この二酸化マンガンの沈澱はマンガンの浸出液の酸化又は乾電池の製造に用ひられてゐる。しかし電解マンガンの製造を目的とする場合には、この爲に電解液中のマンガン分が無駄に消費され、又隔膜の使用を絶體必要とするので害はあつても利益はない。

故に電解マンガンを製造するには二酸化マンガンを生ぜぬ陽極が必要である。しかも出來得れば鉛又は鉛を主體とする不溶解性陽極板を用ひて二酸化マンガンを生ぜぬ條件が得られれば非常に好都合である。よつて本研究を行つた。

測 定 方 法

陽極から發生する酸素ガスの電流効率 (Ag) 及陽極電位の變化並に陽極面上及び陽極液中に

生ずる二酸化マンガン量を測定した。

測 定 結 果

イ 純鉛板に於ける溶液の濃度，酸度，電解時間，表面状況及電流密度の影響

純鉛陽極板の表面をエメリー紙で研磨したものを用ひ，磁製隔膜中に入れ，30°C で電解し中性或は酸性の硫酸マンガン溶液を 1~8 A/dm² の電流密度で30分間電解した。測定の範囲のMn 濃度，酸度又は硫酸の存否によつては酸素ガス發生の電流効率 (Ag) は40~60%であつて，30°C では二酸化マンガン生成の電流動率は100%にならない。この結果をまとめると第1表の如くなる。

第 1 表

鉛滑面に於ける陽極液の組成の影響

電 解 液 の 組 成			MnO ₂ の生成割合 (%)		Ag (%)
MnSO ₄ (n)	H ₂ SO ₄ (n)	(NH ₄) ₂ SO ₄ g/L	溶 液 中	電 極 上	
0.2	0.5	100	81.61	18.39	58.58
0.5	0.5	100	73.22	26.78	45.79
0.75	0.25	100	70.19	29.81	40.49
1.00	0	100	69.55	30.45	57.10
1.00	0	0	66.13	33.37	58.58

條 件 純鉛滑面陽極有效表面積 0.1dm²，D_A 4A/dm²，毎回30分，液温30°C，磁製隔膜

別に研究を行つた處 80°C 以上の高温，1 A/dm² 以下の電流密度で電解すると 100 % に近い二酸化マンガン生成の電流効率を得られるが，この時の二酸化マンガンは黒色で電極面に密着してゐる。しかるに此の實驗の 30°C に於ける二酸化マンガンは褐色でしかも電極面上よりも溶液中に多量に生ずる。

電解時間を長くすると第2表の滑面に示す如く，幾分陽極よりのガス發生量が多くなるが滑面で時間を長くし又電流密度を變化させても二酸化マンガンの生成を防止出来ない。

第 2 表

純鉛陽極の表面状況の影響

電 解 時 間	表 面 状 況 と Ag (%)			
	滑 面	溝 付	有 孔	溝 付 有 孔
5 分	54.76	46.91	42.86	62.22
1 時間	59.25	78.50	50.52	90.38
2 〃	63.31	94.15	66.45	93.36
3 〃	65.24	94.89*	65.20	94.36*
4 〃	64.99	95.85*	86.52	95.29*
5 〃	65.64	94.62*	94.02	96.25*

條件 溝付電極とは極の両面に 2 mm 間隔に深さ 1mm の溝を刻む，有孔電極は有孔率10%
D_A 4A/dm²，MnSO₄/n，(NH₄)₂SO₄ 100g/L * は溶液中に二酸化マンガンを生ぜぬもの

そこで鉛陽極の表面に 2 mm 間隔に縦横に 1 mm の深さの溝を刻み $4\text{A}/\text{dm}^2$ 以上の電流密度を與へるか、又は孔を穿つかすると電解時間の経過と共にガス發生量が著るしく少くなる。特に兩面に溝を刻み、或は之と穿孔とを併用すれば二酸化マンガンの生成量が著減し、電解を續けてゐると3~4時間後には全く二酸化マンガンを溶液中に生ぜぬ様になつた結果を第2表に示す。この場合に生成した二酸化マンガンは黑色を帶び電極面に密着してゐる。

この現象は $22.2\text{A}/\text{dm}^2$ と云ふ高電流密度でも亦硫酸を加へなくても變りがない事を第3表に示す。

第 3 表
純鉛溝付有孔陽極に於ける硫酸の存否及電流密度の影響 (Ag%)

電 解 時 間	$D_A=4.44$		$D_A=22.22$	
	1	2	1	2
5 分	62.22	70.31	33.68	52.58
1 時間	90.38	89.18	79.58	88.68
2 "	93.36	90.66	95.70	95.28*
3 "	94.86*	90.23	95.27	96.61*
4 "	95.29*	91.62	98.52	98.17*
5 "	96.25*	95.15*	98.62	98.25*

條件 陽極は純鉛板、溝付、有孔率 10%、電解液 MnSO_4/n , 1は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100g/L, 2は硫酸なし、液温 30°C * は溶液中に二酸化マンガンを生ぜぬもの

ロ 豫備陽極處理の影響

以上の如く鉛電極面に機械的加工を施す事により、二酸化マンガンの生成が防止される。この爲には硫酸マンガン溶液で電解することが必要である。もし豫め適當な硫酸鹽中で豫備的に電解して置くならば、電解開始の時から二酸化マンガンを生ぜぬ陽極が得られるのではないかと考へられる。實驗の結果硫酸コバルト溶液中にて陽極として電解した處、第4表に示す如く最初から酸素ガスの發生量が多く二酸化マンガンの生成が少い。しかし滑面ではその効果が持續せぬが、溝付又は有孔陽極面では極めて有効である。

第 4 表
純鉛陽極面の表面狀況とコバルト 1 回處理
(Ag %)

電 解 時 間	溝 面	溝 付	溝 付 有 孔 (有孔率 10%)
5 分	90.14	89.19	90.79
1 時間	86.88	91.57	93.74
2 "	75.90	96.08*	96.24
3 "	73.71	95.97*	96.89*
4 "	76.07	96.84*	97.41*

電解液 MnSO_4/n , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100g/L.

D_A $4\text{A}/\text{dm}^2$, 液温 30°C , * は溶液中に二酸化マンガンを生ぜぬもの

硫酸コバルト溶液、硫酸マンガン溶液、硫酸コバルト溶液の順でコバルト溶液による豫備電解を2回繰り返したものを硫酸マンガン溶液の陽極として電解したが、第4表と大差ない結果を得たのでコバルト溶液による豫備処理は一回で充分の様である。

ハ 溶液中に硫酸鹽添加の影響

硫酸マンガン溶液に他の硫酸鹽を添加して置けば、二酸化マンガンの生成が防止されるのではないかと考へ硫酸コバルト (Co 5~10mg/L), 硫酸ニッケル (Ni 5~50mg/L), 硫酸鉄 (5~200mg/L) クロム明礬 (Cr 1~100mg/L), 硫酸銅 (1~50mg/L), 硫酸亜鉛 (5~50mg/L), 無水芒硝 (5~50mg/L) 等を添加して電解した處、硫酸コバルトのみが二酸化マンガンの生成防止に大いに役立つ結果を得た。特に溝付、或は溝付有孔極に於てこの効果が著るしい。併しコバルトイオンの存在はマンガンの陰極電流率を低下する故 5mg/L 以下でなければならぬ。

ニ 鉛合金陽極

鉛合金陽極は Fink によつて研究せられ、Sn 30~40%, Co 0.3~0.4% 残り鉛のものを硫酸溶液中で豫備処理を行ふと二酸化マンガンの生成を防止し得ると報告されてゐる。此の様な合金以外の合金でも二酸化マンガンの生成が防止出来るのではないかと考へ、種々研究した結果表面に溝を刻む機械加工を施せば錫・アンチモン・銀等と鉛との合金で完全に二酸化マンガンの生成が防止される。特に銀を1%合金したものでは、第5表に示す如き好結果を得た。此の場合は、滑面でも相當ガスの發生量が多く、又孔を30%穿つた丈で二酸化マンガンの生成が防止されてゐる。

第 5 表

含銀鉛銀極の表面狀況 (Ag %) 含銀量 1%

電解時間	滑 面	有 孔 (30%)	溝 付	溝付有孔 (10%)	溝 付 有 孔 コバルト處理 (30%)
5 分	74.44	78.15	79.75	79.52	95.30
1 時間	89.88	89.87	88.34	93.40	95.32
2 "	93.02	94.30*	94.99	96.10	95.69
3 "	92.29	97.24*	96.28*	96.84*	93.98*
4 "	91.39	99.07*	95.91*	96.88*	95.64*

條 件 有效表面積 0.1dm²

電 解 液 MnSO₄/n, (NH₄)₂SO₄100g/L

D_A 4A/dm² 液温 30°C

* は溶液中に二酸化マンガンを生ぜぬもの

ニ 白金陽極

次に白金ではどの様になるかを研究した處、第6表に示す如く、滑面では純鉛板滑面の場合と殆ど變らぬ。白金黒を鍍金するとガスの發生量多く、*印の如く電解開始後2時間で既に電解液中に二酸化マンガンを生じない。

第 6 表 白 金 陽 極 Ag (%)

電 解 時 間	滑 面	白 金 黒 鍍 金
5 分	57.75	51.60
1 時 間	57.81	90.76
2 "	61.06	96.83*
3 "	64.50	96.98*
4 "	68.26	97.49*
5 "	70.73	98.58*

條 件 有效表面積 10cm², D_A4A/dm²
 電 解 液 MnSO₄ 0.2n, H₂SO₄ 0.8n, (NH₄)₂SO₄ 100g/L,
 磁 製 隔 膜 1 個, 液 温 30°C * は溶液中に二酸化マンガンを生ぜぬもの

二酸化マンガンの生成の理論的考察

以上の様な二酸化マンガンを生じない条件は如何にして得られるか、その理由を明らかにする爲に各種の陽極に就て電流密度・陽極電位曲線を 1 規定硫酸溶液中に於て測定した結果、含銀鉛極の陽極処理を施したもの及び白金黒鍍白金極は各電流密度を通じ、極めて陽極電位が低い、之からすると陽極電位の低い事が、二酸化マンガンの生成防止の一原因と考へられるが、溝付の鉛極で二酸化マンガンの生成せぬ様になる原因が説明出来ない、其處で鉛極に種々の処理を施した後 1 規定硫酸マンガン溶液中で電流密度、陽極電位曲線を測定した結果滑面も溝付も第 1 回目の測定では曲線の位置が同じであるが、測定を繰り返すと、滑面の場合は極電位が高くなり電極面上の二酸化マンガンの崩壊が認められる、溝付の陽極では第 2 回目の方が極電位が低くなり、表面が完全に二酸化マンガで覆はれて崩壊せず含銀鉛電極の電位に近づいて来る。

即ち二酸化マンガンの生成防止には極電位の低いことと極面に出来た二酸化マンガが緻密で崩壊せぬ事が必要の様である。

無 隔 膜 電 解

鉛陽極として最も成績のよかつた 1% の銀を含む有孔率 30% の溝付陽極に硫酸コバルト豫備処理を施したものをを用ひて硫酸マンガン溶液の無隔膜電解を行つた。

中和剤にはアンモニア又は炭酸マンガを用ひ PH を 5.8 内外に保つて電解したが、第 7 表示す如く、僅かに二酸化マンガを液中に生ずるのみで、陰極には隔膜を用ひた時と同様の純度の高い美麗なる電解マンガが析出し、マンガ電解としては良好なる電流效率が得られた。

即ち表面処理を施した含銀鉛陽極で無隔膜電解を行ふことが出来る。

第 7 表 無 隔 膜 電 解

中 和 方 法	無 解 時 間	浴 電 壓	陰 極 電 流 効 率 (%)
ア ム モ ニ ア 水	7 時 間	4.2~3.7	52.99
炭 酸 マ ン ガ ン	3 時 間	3.8	57.29

條 件 陰 極 アルミニウム板 1 枚 有效表面積 10cm², 陽極 1% 銀, 有孔率 30%
 溝付, コバルト, マンガン処理陽極板 2 枚 電解液 MnSO₄/n, (NH₄)₂SO₄
 100g/L, 炭酸 (50%) 0.1cc/L, PH5.8, 液量 250cc, 液温 30°C

結 論

鉛陽極を用ひて硫酸マンガン溶液を電解する場合に

1. 極面の機械的處理
2. 極面の硫酸コバルト溶液豫備處理
3. マンガン溶液に少量のコバルト鹽類の添加
4. 鉛に銀を1%内外合金する等の條件を組合はせると黒色で緻密且剥離せぬ二酸化マンガンの被膜が得られ、二酸化マンガンの生成が防止される、
之を硫酸マンガンの無隔膜電解に應用して好結果が得られた。

終りに臨み本研究を行ふに當り終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた工學博士西村秀雄先生に深甚なる謝意を表し、併せて本研究に援助を與へられた室員一同の勞苦に感謝する。

有機合成殺蟲劑に關する研究（第二報）

（二三の芳香族エーテル及びエステル類に就いて）

武 居 三 吉
岡 本 喜 八 郎
篠 崎 一 義

緒 言

芳香族エーテル類及びエステル類には天然物、合成品を問はず殺蟲、驅蟲、神經痲痺等の諸作用を持つものが澤山ある。此のエーテル、エステル類の生理的作用に關する研究は種々なる目的のもとに幾多爲されて居る。著者等は芳香族エーテル類及びエステル類の昆虫に對する生理作用と其構造の關係を系統的に比較検討する目的を以て本實驗を實施して居る。

實 驗

、 供試藥は大部分當研究室にて合成せるものであつて各藥劑の純度はその物理的性質が文獻の夫れと一致する點迄反覆精製後使用した。即ちエーテル類に於ては常法に依りフェノール及びアルファナフトールと夫々相當するアルコールとの脱水縮合に依り又エステル類も芳香族カルボン酸とアルコールとの脱水にて合成した。試験方法は内容18立の硝子圓筒中に金網製の籠を入れ内部に供試蟲を入れ上部よりスプレーガンにて藥液を噴霧した。供試蟲は家蠅（*Musca domestica* L.）羽化後4~5日のものを各回10~20匹宛使用した。